

H4-55555

MULTILAYERED PRINTED CIRCUIT BOARD, METHOD FOR MANUFACTURE OF
THE SAME AND INSULATING AGENT FOR ELECTROLESS PLATING

Application No.	JP61-272270 (JP1986272270)
Filing date	November 14, 1986
Unexamined Publication No.	S63-126297
Publication date	May 30, 1988
Examined Publication No.	H4-55555
Publication date	September 3, 1992
Inventors	Akira ENOMOTO Toshihiko YASUE
Applicant	IBIDEN CO., LTD.
Reference	JP S49-29458 JP S51-96872 JP S59-54296 JP S61-121393 JP S56-138993 JP S56-100497 JP S61-7695 JP S61-154198

CLAIMS

1. A multilayered printed circuit board comprising a conductor layer of an electroless plated film and an insulating layer of a heat resistant resin with a roughened surface wherein

said insulating layer is obtained by dispersing a particulate substance of at least one selected from precured heat resistant resin fine powder and inorganic fine powder soluble in acid or oxidizing agent in a photosensitive resin which becomes highly insoluble in acid or oxidizing agent by a curing treatment,

an interface between the electroless plated film is configured by a roughened surface having a concave portion formed by dissolving the particulate substance in a roughening treatment, and

said electroless plated film is bonded to the insulating

layer by means of said concave portion in the surface of the insulating layer.

2. A method for manufacture of a multilayered printed circuit board using at least the following steps (a) to (d):

(a) step of forming a photosensitive resin layer comprising an insulating agent on a substrate having a conductor layer, said insulating agent having been obtained by dispersing a particulate substance of at least one selected from precedently cured heat resistant resin fine powder and inorganic fine powder soluble in acid or oxidizing agent in an uncured photosensitive resin which becomes highly insoluble in acid or oxidizing agent after curing,

(b) step of performing a development after a curing treatment by exposure is performed on a predetermined part of a surface of said photosensitive resin layer,

(c) step of roughening the surface of said photosensitive resin layer by dissolving and removing said particulate substance existing in the surface part of said photosensitive resin layer by using said acid or oxidizing agent, and

(d) step of forming a conductor layer by applying an electroless plating on the roughened surface of said photosensitive resin layer.

3. The method for manufacture of a multilayered printed circuit board according to claim 2,

wherein

said photosensitive resin is at least one selected from the group consisting of epoxy resin, epoxy-modified polyimide resin, polyimide resin and phenol resin which become highly insoluble in acid or oxidizing agent by a curing treatment.

4. The method for manufacture of a multilayered printed circuit board according to any one of claims 2 and 3,

wherein said particulate substance has an average

particulate diameter of 10 μm or less.

5. The method for manufacture of a multilayered printed circuit board according to any one of claims 2 to 4, wherein

5 to 350 weight parts of said particulate substance is blended with 100 weight parts of solid of said photosensitive resin.

6. The method for manufacture of a multilayered printed circuit board according to any one of claims 2 to 5, wherein

said acid or oxidizing agent is

an oxidizing agent containing at least one selected from the group consisting of chromic acid, salt of chromic acid, salt of permanganic acid and ozone, or

an acid solution containing one selected from the group consisting of hydrochloric acid, sulfuric acid, nitric acid and hydrofluoric acid.

7. The method for manufacture of a multilayered printed circuit board according to any one of claims 2 to 6, wherein

said electroless plating is at least one of electroless copper plating, electroless nickel plating and electroless gold plating.

8. An insulating agent for electroless plating wherein

a particulate substance of at least one selected from precedently cured heat resistant resin fine powder and inorganic fine powder soluble in acid or oxidizing agent is dispersed in an uncured photosensitive resin which becomes highly insoluble in acid or oxidizing agent by a curing treatment.

9. The insulating agent for electroless plating according to claim 8,

wherein

said photosensitive resin is at least one selected from the group consisting of epoxy resin, epoxy-modified polyimide resin, polyimide resin and phenol resin which become highly insoluble in acid or oxidizing agent by a curing treatment.

10. The insulating agent for electroless plating according to any one of claims 8 and 9,

wherein said particulate substance has an average particulate diameter of 10 μm or less.

11. The insulating agent for electroless plating according to any one of claims 8 to 10,

wherein

5 to 350 weight parts of said particulate substance is blended with 100 weight parts of solid of said photosensitive resin.

12. The insulating agent for electroless plating according to any one of claims 8 to 11,

wherein

said acid or oxidizing agent is

an oxidizing agent containing at least one selected from the group consisting of chromic acid, salt of chromic acid, salt of permanganic acid and ozone, or

an acid solution containing one selected from the group consisting of hydrochloric acid, sulfuric acid, nitric acid and hydrofluoric acid.

⑫ 特 許 公 報 (B 2)

平4-55555

⑤ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

②④公告 平成4年(1992)9月3日

H 05 K 3/46
1/03
3/18
3/38
3/46

N 6921-4E
E 7011-4E
A 6736-4E
A 7011-4E
E 6921-4E
T 6921-4E

発明の数 3 (全7頁)

⑭ 発明の名称 多層プリント配線板並びにその製造方法と無電解めつき用絶縁剤

⑰ 特 願 昭61-272270

⑱ 公 開 昭63-126297

⑲ 出 願 昭61(1986)11月14日

⑳ 昭63(1988)5月30日

⑳ 発 明 者 榎 本 亮 岐阜県大垣市荒尾町26番地3号
㉑ 発 明 者 安 江 敏 彦 岐阜県各務原市鷺沼各務原町2丁目139番地
㉒ 出 願 人 イビデン株式会社 岐阜県大垣市神田町2丁目1番地
㉓ 代 理 人 弁理士 小川 順三 外1名
審 査 官 喜 納 稔
㉔ 参 考 文 献 特開 昭49-29458 (JP, A) 特開 昭51-96872 (JP, A)
特開 昭59-54296 (JP, A) 特開 昭61-121393 (JP, A)
特開 昭56-138993 (JP, A) 特開 昭56-100497 (JP, A)
特開 昭61-7695 (JP, A) 特開 昭61-154198 (JP, A)

1

2

㉕ 特許請求の範囲

1 無電解めつき膜の導体層と表面粗化された耐熱性樹脂の絶縁層を有するプリント配線板において、前記絶縁層は、硬化処理によつて酸あるいは酸化剤に対して難溶性である感光性樹脂中に、酸あるいは酸化剤に対して可溶性の予め硬化処理された耐熱性樹脂微粉末あるいは無機微粒子から選ばれる少なくとも1種の粒子状物質を分散してなり、かつ無電解めつき膜との界面が、この粒子状物質を粗化処理によつて溶解することにより形成される凹部を有する粗化面によつて形成され、そして前記無電解めつき膜は、かかる絶縁層の表面凹部を介して結合されてなる多層プリント配線板。

2 少なくとも下記(a)~(d)工程を経ることを特徴とする多層プリント配線板の製造方法。

(a) 硬化後の特性が酸あるいは酸化剤に対して難溶性である未硬化の感光性樹脂中に、酸あるいは酸化剤に対して可溶性の予め硬化処理された耐熱性樹脂微粉末あるいは無機微粒子から選ばれる少なくとも1種の粒子状物質を分散させた

絶縁剤からなる感光性樹脂層を、導体層を有する基板上に形成する工程；

(b) 前記感光性樹脂層の表面の所定の箇所を露光による硬化処理を施してから、現像を施す工程；

(c) 前記酸あるいは酸化剤を使用して前記感光性樹脂層の表面部分に存在している前記粒子状物質を溶解除去することにより、該感光性樹脂層の表面を粗化する工程；

(d) 粗化した前記感光性樹脂層の表面に無電解めつきを施すことにより導体層を形成する工程。

3 前記感光性樹脂は、硬化処理を施すことによつて、酸あるいは酸化剤に対し難溶性となるエポキシ樹脂、エポキシ変成ポリイミド樹脂、ポリイミド樹脂およびフェノール樹脂の中から選ばれる何れか少なくとも1種である特許請求の範囲第2項記載の多層プリント配線板の製造方法。

4 前記粒子状物質の平均粒径は10μm以下である特許請求の範囲第2~3項のいずれか1つに記載の多層プリント配線板の製造方法。

5 前記粒子状物質は、前記感光性樹脂固形分

100重量部に対して5～350重量部配合されてなる特許請求の範囲第2～4項のいずれか1つに記載の多層プリント配線板の製造方法。

6 前記酸あるいは酸化剤として、クロム酸、クロム酸塩、過マンガン酸塩、オゾンの中から選ばれるいずれか少なくとも1種を含む酸化剤、または塩酸、硫酸、硝酸、フッ化水素酸の中から選ばれるいずれか1種を含む酸溶液である特許請求の範囲第2～5項のいずれか1つに記載の多層プリント配線板の製造方法。

7 前記無電解めつきは、無電解銅めつき、無電解ニッケルめつき、無電解金めつきのいずれか少なくとも1種である特許請求の範囲第2～6項のいずれか1つに記載の多層プリント配線板の製造方法。

8 酸あるいは酸化剤に対して可溶性の予め硬化処理された耐熱性樹脂微粒子あるいは無機微粒子から選ばれる少なくとも1種の粒子状物質が、硬化処理されることにより酸あるいは酸化剤に対して難溶性となる特性を有する未硬化の感光性樹脂中に分散されてなる無電解めつき用絶縁剤。

9 前記感光性樹脂は、硬化処理を施すことによつて酸あるいは酸化剤に対し難溶性となるエポキシ樹脂、エポキシ変成ポリイミド樹脂、ポリイミド樹脂およびフェノール樹脂の中から選ばれる何れか少なくとも1種である特許請求の範囲第8項記載の無電解めつき用絶縁剤。

10 前記粒子状物質の平均粒径は10 μ m以下である特許請求の範囲第8～9項のいずれか1つに記載の無電解めつき用絶縁剤。

11 前記粒子状物質は、前記感光性樹脂固形分100重量部に対して5～350重量部配合されてなる特許請求の範囲第8～10項のいずれか1つに記載の無電解めつき用絶縁剤。

12 前記酸あるいは酸化剤として、クロム酸、クロム酸塩、過マンガン酸塩、オゾンの中から選ばれるいずれか少なくとも1種を含む酸化剤、または塩酸、硫酸、硝酸、フッ化水素酸の中から選ばれるいずれか1種を含む酸溶液である特許請求の範囲第8～11項のいずれか1つに記載の無電解めつき用絶縁剤。

発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、多層プリント配線板並びにその製

造方法と無電解めつきに際して有用な絶縁剤に関するものであり、特に本発明は、無電解めつき膜からなる導体回路と耐熱性に優れた樹脂からなる絶縁剤層を有する多層プリント配線板の製造技術に関連する提案である。

〔従来の技術〕

近年、電子技術の進歩に伴い、大型コンピュータなどの電子機器に対する高密度化あるいは演算機能の高速化が進められている。その結果、プリント配線板においても高密度化を目的として配線回路が多層に形成された多層プリント配線板が使用されている。

従来、多層プリント配線板としては、例えば内層回路が形成された複数の回路板をプリプレグを絶縁層として積層しプレスした後、スルーホールによつて各内層回路間を接続し導通せしめた多層構造のものが使用されていた。

しかしながら、前述の如き多層プリント配線板は、複数の内層回路にスルーホールを形成して内層回路を接続し、導通させたものであるため、複雑な配線回路を形成して高密度化あるいは高速化を実現することは困難であつた。

このような問題点を克服することができる多層プリント配線板として、最近、導体回路と有機絶縁膜とを交互にビルドアップした多層プリント配線板の開発が活発に進められている。この多層プリント配線板は、超高密度化と高速化に適したものであるが、有機絶縁膜上に無電解めつき膜を信頼性よく形成させることが困難であるため、前記多層プリント配線板における導体回路は、蒸着やスパッタリングなどのPVD法もしくは前記PVD法と無電解めつきとの併用で形成されているが、このようなPVD法による導体回路形成方法は生産性が悪くコストが高い欠点を有していた。

〔発明が解決しようとする課題〕

前述の如く、従来、無電解めつき膜からなる導体回路と有機絶縁膜とが交互にビルドアップされた多層構造を有する多層プリント配線板は知られていない。

本発明は、前述の如き従来の多層プリント配線板の有する欠点を解消し、無電解めつき膜からなる導体回路と有機絶縁膜とが交互にビルドアップされた多層プリント配線板を容易にかつ安価に供給することを目的とするものである。

〔課題を解決するための手段〕

本発明者らは、前記の如き課題を解決すべく種々研究した結果、

(a) 無電解めつき膜の導体層と表面粗化された耐熱性樹脂の絶縁層を有するプリント配線板において、前記絶縁層は、硬化処理によつて酸あるいは酸化剤に対して難溶性である感光性樹脂中に、酸あるいは酸化剤に対して可溶性の予め硬化処理された耐熱性樹脂微粉末あるいは無機微粒子から選ばれる少なくとも一種の粒子状物質を分散してなり、かつ無電解めつき膜との界面が、この粒子状物質を粗化処理によつて溶解することにより形成される凹部を有する粗化面によつて形成され、そして前記無電解めつき膜は、かかる絶縁層の表面凹部を介して結合されてなる多層プリント配線板、

(b) 硬化後の特性が酸あるいは酸化剤に対して難溶性である未硬化の感光性樹脂中に、酸あるいは酸化剤に対して可溶性の予め硬化処理された耐熱性樹脂微粉末あるいは、無機微粒子から選ばれる少なくとも一種の粒子状物質を分散させた絶縁剤からなる感光性樹脂層を、導体層を有する基板上に形成する工程、

前記感光性樹脂層の表面の所定の箇所を露光による硬化処理を施してから、現像を施す工程、

前記酸あるいは酸化剤を使用して前記感光性樹脂層の表面部分に存在している前記粒子状物質を溶解除去することにより、該感光性樹脂層の表面を粗化する工程、

粗化した前記感光性樹脂層の表面に無電解めつきを施すことにより導体層を形成する工程、および

(c) 酸あるいは酸化剤に対して可溶性の予め硬化処理された耐熱性樹脂微粉末あるいは無機微粒子から選ばれる少なくとも1種の粒子状物質が、硬化処理されることにより酸あるいは酸化剤に対して難溶性となる特性を有する未硬化の感光性樹脂中に分散されてなる無電解めつき用絶縁剤によつて、前記課題を解決できることを見出して本発明を完成した。

以下、本発明を詳細に説明する。

はじめに、本発明の多層プリント配線板は、無電解めつき膜からなる導体回路と耐熱性に優れた

感光性樹脂からなる絶縁層とが交互に積層された多層プリント配線板である。

この多層プリント配線板の導体回路は、無電解めつき膜であることが必要である。この理由は、この方式によれば、量産対応が容易であり、しかも高密度配線に適するからである。

また、前記絶縁層が、主として耐熱性に優れた感光性樹脂をマトリックスとするものからなることが必要である。この理由は、このような感光性樹脂マトリックスにより形成される絶縁層は誘電率が低く、しかも膜厚を厚くすることができるため、高速度化に適するからである。

しかも、前記絶縁層は、無電解めつき膜との密着性に優れるものであることが必要である。そのために、本発明の多層プリント配線板においては、後述する絶縁剤を用いている。かような絶縁剤にて絶縁層を形成すれば、粗化液、即ち、後述する酸あるいは酸化剤に対して可溶性の粒子状物質を含有しているために、無電解めつき膜との界面が、かかる粒子状物質が粗化液によつて溶解されて形成される凹部のために、これが無電解めつきのアンカーとして作用することとなり、導体回路のピール強度の向上につながるのである。

次に、上述した本発明の多層プリント配線板に用いられる絶縁剤について詳細に説明する。

本発明の絶縁剤は、硬化後の特性が粗化液に対して難溶性である未硬化の感光性樹脂液中に、前記粗化液に対して可溶性の粒子状物質を分散させた混合液を用いる。この混合液を導体層を有する基板上に塗布すると、感光性樹脂をマトリックスとする絶縁層を形成することができる。このような感光性樹脂をマトリックスとする絶縁層を形成する理由は、前記感光性樹脂層は、粗化液に対して可溶性の粒子状物質が分散した状態のものであるため、所定の箇所を露光した後、現像、エッチングすることにより、多層化に不可欠なバイアホール等を容易に形成することができるからである。しかも、前記粒子状物質と硬化後の感光性樹脂とは、粗化液に対する溶解性に差異があるため、前記硬化後の感光性樹脂層を粗化液で処理すると、難溶性の感光性樹脂層の表面部分に分散している可溶性の粒子状物質のみを溶解除去することができるから、樹脂層の表面を粗化することができ

る。この結果、無電解めつき膜のアンカー効果が向上して密着性に優れた絶縁層を形成することができるようになる。

前記粗化液に対して可溶性の粒子状物質とは、予め効果処理された耐熱性樹脂微粉末あるいは無機質微粒子のいずれか少なくとも1種を使用することが好ましい。

① 第1に、粒子状物質として、耐熱性樹脂微粉末を使用することができる。この樹脂微粉末は、予め硬化処理された耐熱性樹脂微粉末を使用することが好ましい。この理由は、前記耐熱性樹脂微粉末が硬化処理されていない状態では、感光性樹脂液あるいはこの樹脂を後述する溶剤、例えばメチルエチルケトンの如き有機溶剤を用いて溶解させた液中に添加された際に、樹脂液中に溶解してしまうため、粗化液に対する溶解性の差異がなくなるので、樹脂層の表面を粗化することができなくなるからである。これに対し、前記耐熱性樹脂微粉末が予め硬化処理されている感光性樹脂あるいはこの樹脂を溶解する溶剤に対して難溶性となるため、感光性樹脂中に耐熱性樹脂微粉末が均一に分散している状態の感光性樹脂層を形成できるからである。

また、この耐熱性樹脂微粉末の材質は、耐熱性と電気絶縁性に優れ、通常の薬品に対して安定であり、予め硬化処理することにより感光性樹脂液あるいはこの樹脂を溶解する溶剤に対して難溶性となすことができ、さらにクロム酸などの粗化液により溶解することができる特性を有する樹脂を使用することができる。例えば、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、ビスマレイミド・トリアジン樹脂のなかから選ばれるいずれか少なくとも1種であることが好ましく、なかでもエポキシ樹脂は特性的にもすぐれており最も好適である。

さて、上記硬化処理の方法としては、加熱により硬化させる方法あるいは触媒を添加して硬化させる方法などを用いることができる。特に加熱硬化させる方法が最も実用的である。

なお、前記耐熱性樹脂微粉末を溶解除去するために用いる粗化液としては、例えばクロム酸、クロム酸塩、過マンガン酸塩、オゾンなどの酸化剤があり、特にクロム酸と硫酸の混合水

溶液が有利に適合する。

② 第2に、前記粒子状物質として、無機質微粒子を使用することができる。ただし、この微粒子は、樹脂微粉末とは異なり硬化処理は不要である。この無機質微粒子が好ましい理由は、無機質微粒子は、一般に、塩酸、硫酸、硝酸、フッ化水素酸あるいはそれらの混合物などの強酸溶液あるいは水酸化ナトリウムなどの強アルカリ溶液に可溶で、感光性樹脂との間に前記強酸溶液あるいは強アルカリ溶液に対する溶解性の差異を生じさせることができるからである。

この無機質微粒子としては、例えば塩酸、硫酸、硝酸、フッ化水素酸あるいはそれらの混合物などの強酸溶液あるいは水酸化ナトリウムなどの強アルカリ溶液に可溶であり、かつ耐熱性、電気絶縁性、前記強酸および強アルカリ以外の薬品に対する安定性を有しているものが好適に使用できる。例えば、シリカ、酸化チタン、ジルコニア、酸化亜鉛、ガラスなどがあり、特に結晶性シリカ、熔融シリカ、ムライト、シリマナイト、シリカ系ガラスなどの SiO_2 を主として含有する無機質微粒子は、フッ化水素酸水溶液に容易に溶解させることができ、特性的にも優れているので有利である。

なお、前記粒子状物質の粒度としては、平均粒径が $10\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、特に $5\mu\text{m}$ 以下が好適である。この理由は、 $10\mu\text{m}$ よりも大きいと、溶解除去して形成されるアンカーの密度が低くなり、かつ不均一になり易いため、密着強度との信頼性が低下し、さらに絶縁層表面の凹凸が激しくなるので導体回路の微細パターンが得にくく、かつ部品などを実装する上でも好ましくないからである。このような粒度を有する耐熱性樹脂微粉末は、例えば耐熱性樹脂を熱硬化させてからジェットミルや凍結粉碎機などを用いて微粉碎したり、硬化処理する前に耐熱性樹脂溶液を噴霧乾燥して直接微粉末にするなどの各種の手段により得ることができる。

次に、本発明で使用する上記各粒子状物質を分散させるためのマトリックス用感光性樹脂としては、耐熱性、電気絶縁性、化学安定性および接着性に優れ、かつ硬化後の特性が粗化液に対して難溶性であり、感光性を有する樹脂が好

ましい。特にエポキシ樹脂、エポキシ変成ポリイミド樹脂、ポリイミド樹脂、フェノール樹脂のなかから選ばれる少なくとも1種の樹脂が好ましい。

以上説明したように、前記粒子状物質と、硬化処理された後の前記マトリックス感光性樹脂との内には、粗化液に対する溶解性に大きな差異があるため、感光性樹脂層の表面部分に分散している前記粒子状物質を粗化液を用いて溶解除去すると、この粗化液に対して難溶性のマトリックス感光性樹脂の方は、ほとんど溶解されずに基材として残るのに対し、粒子状物質の部分が溶解除去されて窪みを生ずるので、その部分が明確なアンカーとして樹脂層の表面に形成される。

なお、この粒子状物質として耐熱性樹脂を使用する場合において、同系の樹脂であつても、例えば耐熱性樹脂微粉末として酸化剤に溶けやすいエポキシ樹脂を用い、他方前記マトリックス感光性樹脂として酸化剤に対して比較的溶け難いエポキシ樹脂を組合わせて使用することもできる。

本発明において使用する前記粒子状物質が分散させる感光性樹脂液としては、溶剤を含まない感光性樹脂液をそのまま使用することもできるが、感光性樹脂を溶剤に溶解した感光性樹脂液の方が低粘度になるから、粒子状物質の均一分散に有効である。また、低粘度の方が塗布も容易になる。この感光性樹脂用溶剤としては、例えばメチルエチルケトン、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルカルビトール、ブチルセロソルブ、テトラリン、ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドンなどを使用することができる。

なお、このマトリックスとなる感光性樹脂液には、絶縁層の熱放散性を向上させることを目的として、前記粒子状物質の他に、熱伝導性や電気絶縁性に優れるフィラー、例えば、アルミナ、ベリリア、シリコンナイトライド、ボロンナイトライドなどの無機質フィラーを添加することができる。

前記マトリックス感光性樹脂に対する粒子状物質の配合量は、マトリックス感光性樹脂固形分100重量部に対して5~350重量部の範囲が好ましく、特に20~200重量部の範囲が無電解めつき膜との高い密着強度を得ることができるので好適である。この理由は、粒子状物質の配合量が5重量

部より少ないと、溶解除去して形成されるアンカーの密度が低くなり、無電解めつき膜との十分な密着強度が得られない。一方、350重量部よりも多くなると樹脂層のほとんどが溶解されるので、十分な絶縁層を形成することが困難になるからである。

次に、本発明の多層プリント配線板の製造方法について説明する。

本発明方法は、まず、絶縁剤を導体回路を有する基板上に積層する。積層は、導体層を有する基板上に、前記粒子状物質がマトリックスとなる感光性樹脂液中に分散されてなる混合液を塗布することにより行う。この塗布方法としては、例えばローラコート法、ディップコート法、スプレーコート法、スピナーコート法、カーテンコート法、スクリーン印刷法などの各種の手段を適用することができる。

塗布された感光性樹脂層の厚さは、通常20~100 μ m程度であるが、特に高い絶縁性が要求される場合にはそれ以上に厚く塗布することもできる。

次いで、感光性樹脂の塗布層の表面の所定の箇所を露光した後、現像、エッチングすることにより、絶縁層を形成する。この場合、現像、エッチングされることにより、上記感光性樹脂層が除去された部分は、一般的に、導体層間を接続するためのパイアホールが設けられる。

なお、本発明方法において使用する前記基板としては、例えば、プラスチック基板、セラミック基板、金属基板、フィルム基板などを使用することができ、具体的にはガラスエポキシ基板、ガラスポリイミド基板、アルミナ基板、低温焼成セラミック基板、窒化アルミニウム基板、アルミニウム基板、鉄基板、ポリイミドフィルム基板などを使用することができる。

次に、前記感光性樹脂層の表面部分に存在している前記粒子状物質を、酸、酸化剤、アルカリ溶液などの粗化液を用いて溶解除去する。この溶解除去の方法としては、前記感光性樹脂層が形成されている基板を粗化液中に浸漬するか、あるいは、感光性樹脂層の表面に粗化液をスプレーする方法を適用し、これによつて感光性樹脂層の表面の粒子状物質を溶解除去して粗化する。

なお、前記粒子状物質の溶解除去を効果的に行

わせることを目的として、予め前記感光性樹脂層の表面部分を、例えば、微粉研磨剤を用いてポリシングや液体ホーニングする研磨手段によつてかるく除去することは有利である。

次に、上述したようにしてマトリックス感光性樹脂層の表面を粗化した後、粗化樹脂層表面に無電解めつき処理により導体層を形成する。この処理における無電解めつき方法としては、例えば無電解銅めつき、無電解ニッケルめつき、無電解スズめつき、無電解金めつき、無電解銀めつきなどを適用することができる。特に、無電解銅めつき、無電解ニッケルめつき、無電解金めつきのいずれか少なくとも1種がとりわけ好適である。

なお、前記無電解めつきを施した上に、さらに異なる種類の無電解めつきあるいは電気めつきを行つたり、ハンダをコートしたりすることもできる。

なお、本発明においては、既知のプリント配線板製造方法で採用されている種々の方法で導体回路を形成することができ、例えば、基板に無電解めつきを施してから回路をエッチングする方法、無電解めつきを施す際に直接回路を形成する方法などの適用も可能である。

次に、本発明を実施例によつて説明する。

実施例 1

- (1) 感光性ポリイミド樹脂（日立化成工業製、商品名；T-14）固形分100重量部に対して、エポキシ樹脂微粉末（東レ製、商品名；トレパールEP-B）を120重量部の割合で配合し、さらにN-メチルピロリドン溶剤を添加しながらホモデイスパー分散機で粘度5000cpsに調整し、次いで三本ロールで混練して絶縁層用ワニスを得た。
- (2) 次いで、銅張積層板（ガラス布基材ポリイミド樹脂）の表面銅箔を常法によりフォトエッチングして得られた印刷配線板上に、前記絶縁層用ワニスをスピナー（1000rpm）を用いて塗布し、水平状態で60分間室温放置した後、80℃で10分間乾燥させて厚さ60μmの絶縁層を形成した。
- (3) 次いで、これら100μmの黒丸が形成されたフォトマスクを密着させ、超高圧水銀灯で30秒間露光した。これを、N-メチルピロリドン-メタノール（3：1）混合溶媒で1分間現像処理

することにより、印刷配線板上に100μmφのバリアホールを形成した。次いで、この配線板を、超高圧水銀灯で5分間露光し、さらに200℃で30分間加熱処理することにより、絶縁層を完全に硬化させた。

- (4) この絶縁層の表面を#1000のアルミナ微粉研磨材を用いて回転ブラシ研磨機でかるく研磨した基板を、クロム酸（CrO₃）800g/l水溶液中からなる酸化剤に60℃で2分間浸漬して絶縁層の表面を粗化してから、中和溶液（シブレイ社製、商品名；PM950）に浸漬し、水洗した。
- (5) 絶縁層の表面を粗化したプリント配線板に、パラジウム触媒（シブレイ社製、商品名；キヤタボジット44）を付与して絶縁層の表面を活性化させた後、アディティブ法用無電解ニッケルめつき液（ワールドメタル製、商品名；ニボロン-5）に3時間浸漬して、めつき膜の厚さ約10μmの無電解ニッケルめつきを施した。
- (6) 以上のようにして製造された多層プリント配線板の、絶縁層とニッケルめつき膜との密着強度を測定したところ、プル強度は1.5kg/mm²であり、また、表面温度を300℃に保持したホットプレートに多層プリント配線板の表面を密着させて10分間加熱する耐熱性試験を行つた後にも全く異常は認められなかった。

実施例 2

- (1) エポキシ樹脂（三井石油化学工業製、商品名；TA-1800）を熱風乾燥器内にて160℃で1時間、引き続いて180℃で4時間乾燥して硬化させ、この硬化させたエポキシ樹脂を粗粉碎してから、液体窒素で凍結させながら超音速ジェット粉碎機を用いて微粉碎し、さらに風力分級機を使用して分級し、平均粒径1.6μmのエポキシ樹脂微粉末を作つた。
- 感光性ポリイミド樹脂（日立化成工業製、商品名；T-14）固形分100重量部に対して、前記エポキシ樹脂微粉末を100重量部の割合で配合し、さらにN-メチルピロリドン溶液を添加しながらホモデイスパー分散機で粘度5000cpsに調整し、次いで3本ロールで混練して絶縁層用ワニスを得た。
- (2) この絶縁層用ワニスを実施例1と同様にし、印刷配線板上に塗布して、厚さ60μmの絶縁層を形成した。

13

(3) この絶縁層に実施例 1 と同様にしてバイアホールを形成した後、絶縁層を完全硬化し、表面を粗化してから無電解ニッケルめつきを施した。

このようにして得られた多層プリント配線板の絶縁層とニッケルめつき膜との密着強度はプル強度で $1.7\text{kg}/\text{mm}^2$ であった。

14

〔発明の効果〕

以上述べた如く、本発明の多層プリント配線板およびその製造方法によれば、無電解めつき膜からなる導体回路と絶縁層との密着性が極めて優れ、かつ耐熱性の高い多層プリント配線板を得ることができ、産業上極めて有用である。